



PATENT APPLICATION

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:
Mail Stop MISSING PARTS, Commissioner for Patents
P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450 on August 13, 2004.

Jeffrey D. Myers, Reg. No. 35,964

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Appl. No. : 10/769,658
Applicant : Bruck, et al.
Filed : January 30, 2004
Title : MATERIAL FOR MAGNETIC REFRIGERATION, PREPARATION AND APPLICATION
TC/A.U. : 3744
Examiner : Unknown
Docket No. : 30394-1115
Confirmation No. 8574

Mail Stop: MISSING PARTS

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
PO Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

Sir:

Attached please find the certified copy of the foreign application from which priority is claimed for this case:

COUNTRY: The Netherlands

Application No. 1018668

Filing Date July 31, 2001

Entry and acknowledgement is respectfully requested.

Respectfully submitted,

By:

Jeffrey D. Myers, Reg. No. 35,964
Direct line: (505) 998-1502

PEACOCK, MYERS & ADAMS, P.C.
Attorneys for Applicant(s)
P. O. Box 26927
Albuquerque, New Mexico 87125-6927
Telephone: (505) 998-1500
Facsimile No. (505) 243-2542

Customer No. 005179

[G:\VANNETTE\L&S-Bruck2-CC.FIP.doc]

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 31 juli 2001 onder nummer 1018668,
ten name van:

STICHTING VOOR DE TECHNISCHE WETENSCHAPPEN

te Utrecht en

**UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM , FACULTEIT DER
NATUURWETENSCHAPPEN , WISKUNDE EN INFORMATICA**

te Amsterdam

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Materiaal geschikt voor magnetische koeling, werkwijze voor het bereiden ervan en toepassing
van het materiaal",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 6 april 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. D.L.M. Brouwer

**CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT**

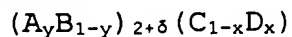
1018668

B. v.d. I.E.

31 JULI 2001

UITTREKSEL

De uitvinding heeft betrekking op een materiaal dat geschikt is voor magnetische koeling, waarbij het materiaal in hoofdzaak de algemene formule



5 heeft, waarbij

A is gekozen uit Mn en Co;

B is gekozen uit Fe en Cr;

C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en

10 x en y elk een getal is in het bereik 0 - 1, en

δ een getal is in het bereik van -0,1 - 0,1.

7/11

10 186 68

B. v.d. I.E.

31 JULI 2001

NL 44.559-MP/VB/li

Materiaal geschikt voor magnetische koeling, werkwijze voor het bereiden ervan en toepassing van het materiaal

De uitvinding heeft betrekking op een materiaal dat geschikt is voor magnetische koeling.

Een dergelijk materiaal is bijvoorbeeld bekend uit het
5 overzichtsartikel "Recent Developments in Magnetic Refrigeration" van K.A. Gschneidner Jr. et al. in Materials Science Forum Vols. 315-317 (1999), blz. 69-76. Dit artikel meldt dat
onderzoek naar nieuwe materialen met verbeterde magnetocalorische eigenschappen heeft geleid tot de vondst van een sterk
10 magnetocalorisch effect ('magnetocaloric effect'; MCE) in Gd-metaal en in $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ -legeringen, waaronder $Gd_5(Si_2Ge_2)$.

Dergelijke nieuwe materialen maken de toepassing van magnetische koeling ('magnetic refrigeration'; MR) mogelijk in de gekoelde opslag en gekoeld transport van voeding, air-
15 conditioning in gebouwen en voertuigen, etc.

Een groot voordeel van magnetische koeling is dat het een milieuvriendelijke technologie is die geen gebruik maakt van ozonlaagafbrekende chemicaliën zoals CFKs, gevaarlijke chemicaliën zoals NH_3 , broeikasgassen, etc. Bovendien zal,
20 vanwege de verwachte energie-efficiëntie ervan, de hoeveelheid gebruikt energie en diens gevolg de uitstoot van CO_2 kunnen worden verminderd.

Een nadeel van de bekende materialen die geschikt zijn voor magnetische koeling, is dat deze niet optimaal zijn voor
25 toepassing in het temperatuurbereik van ca. 250 - 320 K. Bovendien zijn de bekende materialen die geschikt zijn voor magnetische koeling, zoals de bovengenoemde $Gd_5(Si_xGe_{1-x})_4$ -legeringen zeer kostbaar en belemmeren zodoende de grootschalige toepassing ervan.

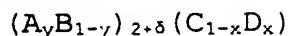
30 Er bestaat zodoende een voortdurende behoefte aan nieuwe materialen die geschikt zijn voor magnetisch koeling.

Het is een doel volgens de onderhavige uitvinding het bovengenoemde nadeel te vermijden en te voorzien in de hiervoor beschreven behoefte.

35 Dit doel wordt volgende de onderhavige uitvinding bereikt door een materiaal volgens de aanhef, waarbij het mate-

2 II

riaal in hoofdzaak de algemene formule



heeft, waarbij

A is gekozen uit Mn en Co;

5 B is gekozen uit Fe en Cr;

C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en

x en y elk een getal is in het bereik 0 - 1, en

δ een getal is van -0,1 - 0,1.

10 Met een dergelijke samenstelling kan een magnetocalorisch effect worden verkregen dat groter is dan dat van zilver Gd. Dit is volkomen onverwacht, omdat de magnetocalorische momenten van Gd-materialen een factor 2 of meer groter zijn dan van overgangsmateriaal-legeringen, waardoor grote
15 magnetocalorische effecten alleen in Gd-materialen worden verwacht. De koelcapaciteit van de materialen volgens de onderhavige uitvinding kan derhalve hoger hoger liggen dan die van de beste op Gd-gebaseerde materialen uit het artikel van Gschneidner Jr. et al. (zie boven). Bovendien ligt de maximale
20 le koelcapaciteit bij een veel gunstiger temperatuurbereik voor de toepassing in bijvoorbeeld een airconditioner.

Een verder voordeel van de materialen volgens de onderhavige uitvinding is dat ze zijn opgebouwd uit veel voorkomende elementen, waardoor de toepassing ervan op grote schaal
25 mogelijk is.

Het magnetocalorische effect is zo groot dat het mogelijk wordt, met een magnetisch veld te werken dat opgewerkt wordt door permanente megneten in plaats van electromagneten die al dan niet supergeleidend zijn.

30 Verder is gunstig dat de materialen volgens de onderhavige uitvinding niet of niet goed in water oplosbaar zijn.

Het verdient de voorkeur dat in het materiaal volgens de onderhavige uitvinding ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van A Mn is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van B Fe is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van C P is; en ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van D As of Sb is.
35

Volgens een voorkeursuitvoeringsvorm heeft het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ of $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$.

Deze twee materialen leveren een hoge koelcapaciteit in het temperatuursbereik van 250 - 320 K. Van deze twee materialen verdient $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ de meeste voorkeur, vanwege het uitzonderlijk hoge magnetocalorische effect, dat daarmee kan worden verkregen. Bij mogelijk contact met de omgeving van de verbinding volgens de uitvinding, gaat de voorkeur uit naar $(\text{MnFeP}_{1-x}\text{Sb}_x)$, aangezien bij ontleding, anders dan bij $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, geen giftige arseenverbindingen kunnen ontstaan.

Gunstige resultaten worden verder verkregen wanneer x een getal is in het bereik 0,3 - 0,6.

In het bijzonder voor $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ kan hierbij door geschikte keuze van x de ferromagnetische ordeningstemperatuur, waarbij een optimaal magnetisch koeleffect wordt verkregen, van 150 tot 320 K worden ingesteld. Zo worden gunstige resultaten verkregen met een materiaal volgens de uitvinding, waarbij het materiaal in hoofdzaak de algemene formule $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ heeft.

De onderhavige uitvinding heeft tevens betrekking op een werkwijze voor het bereiden van het materiaal met de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ of $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)$, waarbij poeders van ijzerarsenide (FeAs_2) of ijzerantimoon (FeSb_2); mangaanfosfide (Mn_3P_2); ijzer (Fe); en mangaan (Mn) worden vermengd, mechanisch gelegeerd, gesinterd, en ten slotte in geschikte hoeveelheden onder oplevering van een poedermengsel dat voldoet aan de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ of $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{Sb}_x)$, en het poedermengsel vervolgens onder inerte atmosfeer wordt gesmolten en wordt gegloeid.

Bijzondere voorkeur gaat uit naar een werkwijze waarbij wordt uitgegaan van Fe_2P , MnAs_2 , Mn en P in geschikte gewichtsverhoudingen, welke worden vermengd, het smelten van het poedermengsel, en het ten slotte gloeien van de gevormde legering. De uitgangsmaterialen kunnen bijvoorbeeld in een kogelmolen worden behandeld, waardoor een legering wordt bereid. Deze legering wordt vervolgens onder inerte atmosfeer gesinterd en daarna gegloeid. Bijvoorbeeld kan deze in een geschikte oven worden gegloeid. Met name een legering met de samenstelling $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$ vertoont een magnetocalorisch effect bij kamertemperatuur dat groter is dan wat gevonden wordt voor zuivere Gd. Dit is tegen de algemene verwachting

in, omdat gebaseerd op de gangbare modellen, grote magnetocalorische effecten alleen in zeldzame aardmaterialen worden verwacht, omdat de magnetische momenten in deze materialen een factor 2 of zelfs meer groter zijn dan in overgangsmetaal-legeringen. Die modellen zijn echter alleen van toepassing bij lage temperaturen. Bij kamertemperatuur kan een groter magnetocalorisch effect optreden in geschikte legeringen gebaseerd op overgangsmetalen volgens de uitvinding.

Gebleken is dat, indien de bovengenoemde materialen Mn-Fe($P_{1-x}As_x$) en MnFe($P_{1-x}Sb_x$) worden bereid uitgaande van de zuivere materialen As of Sb, P Fe en Mn, de verkregen materialen weliswaar ook een groot magnetocalorisch effect vertonen, maar daarentegen ook een grote temperatuur hysteresis. Dit betekent dat, als het materiaal een keer gemagnetiseerd is, het eerst nog verder moet worden verwarmd en afgekoeld, voordat een tweede keer hetzelfde magnetocalorische effect bij dezelfde temperatuur gemeten kan worden.

Verder verdient het de voorkeur dat het poedermengsel voor het smelten eerst tot een pil wordt geperst. Hierdoor is een kleinere kans op materiaalverlies aanwezig, wanneer het materiaal wordt gesmolten.

Het is voordelig gebleken dat bij het smelten van het poedermengsel onder een inerte atmosfeer deze inerte atmosfeer een argonatmosfeer is. Hierdoor wordt het optreden van vervuilingen in het materiaal tijdens het smelten ervan verminderd.

Ook verdient het de voorkeur dat het gesmolten poedermengsel bij een temperatuur in het bereik 750 - 900°C, zoals 780°C, wordt gegloeid. Hierdoor worden lage concentratiegradiënten in het materiaal verkregen.

Ten slotte heeft de onderhavige uitvinding betrekking op de toepassing van het materiaal volgens de uitvinding bij magnetische koeling in het bereik van 250 - 320 K. Het materiaal volgens de onderhavige uitvinding kan onder andere worden toegepast in koelingen voor levensmiddelen, airconditioners, computers, etc.

De werkwijze volgens de onderhavige uitvinding zal thans nader worden toegelicht aan de hand van een niet-beperkend

uitvoeringsvoorbeeld.

Voorbeeld 1

1,8676 g ijzerarsenide (FeAs_2) poeder (AlfaAesar Research
 5 Chemicals Catalogus, 2N5 stock# 36191), 1,4262 g mangaanfos-
 fide (Mn_3P_2 , 2N stock# 14020), 1,1250 g ijzer (Fe, 3N stock#
 10213), en 0,5882 g mangaan (Mn, 3N stock# 10236) werden
 handmatig vermengd. Het poedermengsel werd tot een pil ge-
 perst en vervolgens onder argonatmosfeer gesmolten. De nomi-
 10 nale compositie van de pil was $\text{Mn}_{1,01}\text{FeP}_{0,43}\text{As}_{0,62}$. Vervolgens
 werd de gesmolten pil gedurende 3 dagen bij 780°C gegloeid. Na
 het smelten woog de pil 4,639 g, hetgeen betekent dat 0,41 g
 verloren was gegaan door wegspatten dampen van het materiaal
 tijdens het smelten. Microprobe-analyse van het materiaal
 15 liet zien dat kleine concentratiegradiënten in het materiaal
 optraden, die echter niet nadelig bleken voor het magnetoca-
 lorisch effect. Lagere concentratiegradiënten kunnen worden
 verkregen door gloeibehandeling bij een iets hogere tempera-
 tuur, zoals 850°C .

20 Van het boven bereide materiaal (met algemene formule
 $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, waarbij x in hoofdzaak 0,6 is) en van analoog
 aan de bovengenoemde werkwijze 1 bereide materialen, waarbij
 x resp. in hoofdzaak 0,4, en 0,5 is, werd de temperatuuraf-
 hankelijkheid van de magnetisatie, het magnetocalorisch ef-
 25 fect ΔS_m en de koelcapaciteit bepaald. De koelcapaciteit werd
 vergeleken met die van de uit het artikel van Gschneidner Jr.
 et al. (zie boven) bekende materialen Gd en $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$.

Figuur 1 toont de temperatuursafhankelijkheid van de
 magnetisatie ('M' in emu/g) van $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ in het tempera-
 30 tuurbereik 0 - 400 K in een magneetveld van 0,05 T. De aan-
 duiding 'A' achter $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ geeft aan dat het materiaal
 eerst aan een warmtebehandeling is onderworpen (72 uur bij
 780°C). Omstreeks kamertemperatuur (ca. 298 K) wordt voor x =
 0,6 de sterkste magnetisatie verkregen. Dit materiaal levert
 35 zodoende bij kamertemperatuur en bij een zeer lage magneet-
 veldverandering een goede magnetisatie.

Figuur 2 toont het magnetocalorisch effect ΔS_m van de ma-
 terialen bij een magneetveldverandering van resp. 0-2 T en

0-5 T. Uit figuur 2 blijkt dat de materialen volgens de uitvinding, in het bijzonder het materiaal waarbij x in hoofdzaak 0,6 is, een gunstig magnetocalorisch effect vertonen in het temperatuurbereik van ca. 250 - 320 K.

5 Figuur 3 toont de koelcapaciteit van enige $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$ -materialen en van de uit het artikel van Gschneidner Jr. et al. bekende materialen Gd en $\text{Gd}_5(\text{Si}_2\text{Ge}_2)$ voor een veldverandering van 0-5 T. De materialen volgens de onderhavige uitvinding vertonen een koelcapaciteit die weliswaar lager is dan
10 die van de beste bekende materialen uit het artikel van Gschneidner Jr. et al., de maximale koelcapaciteit van de materialen volgens de uitvinding ligt echter bij een veel gunstiger temperatuurbereik voor de toepassing in bijvoorbeeld een airconditioner of een computer.

15

Voorbeeld 2

Als uitgangsmaterialen worden Fe_2P , MnAs_2 , Mn en P in poedervorm in geschikte hoeveelheden gemengd in een kogelmolen, om een mengsel te vormen met de algemene formule $\text{Mn-FeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$. Het poedermengsel wordt in een ampul verhit, onder een argonatmosfeer. De verhitting vindt plaats op een
20 temperatuur van 1273 K. Vervolgens wordt de legering op 923 K gehomogeniseerd. De eerste stap van deze warmtebehandeling, het sinteren, duurt ongeveer 5 dagen, evenals de tweede stap, het gloeien op 923 K. De minimale tijdsduur voor het uitvoeren van de eerste stap is 1 uur, terwijl de minimale tijdsduur voor de tweede stap 1 dag bedraagt.

Het magnetocalorisch effect bij kamertemperatuur van de met deze werkwijze verkregen legering is groter dan wat gevonden wordt voor zuiver Gd.
30

Een algemeen voordeel van de bereiding volgens dit voorbeeld is onder andere dat er geen gewichtsverliezen optreden en het materiaal homogener wordt.

De bijgevoegde figuren 4-7 tonen de voordelen van de legering volgens de uitvinding zoals vervaardigd volgens de
35 hiervoor beschreven werkwijze. Figuur 4 toont de magnetische overgangstemperatuur als functie van het aangelegde veld.

Figuur 5 toont de magnetisatiekrommes bij enkele temperaturen rond T_c .

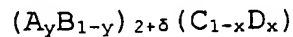
Figuur 6 toont de verandering van de magnetische entropie voor verschillende veldintervallen. Ter vergelijking zijn de waarden van de verandering van de magnetische entropie van een materiaal uit de stand der techniek, namelijk dat volgens
5 het artikel van Gschneider Jr. et al. weergegeven. Duidelijk blijkt dat het materiaal volgens de uitvinding bij hogere temperaturen een uitstekende werking heeft.

Figuur 7 toont ten slotte de koelcapaciteit voor verschillende aangelegde velden over het materiaal. Ter vergelijking zijn de waarden van de koelcapaciteit voor Gd en het
10 materiaal volgens het artikel van Gschneider Jr. et al. weergegeven. Ook hier blijken duidelijk de voordelen van het materiaal volgens de uitvinding.

De onderhavige uitvinding is niet beperkt tot de in de
15 tekening en in het uitvoeringsvoorbeeld beschreven niet-beperkende uitvoeringsvormen. Binnen de door de conclusies bepaalde beschermingsomvang kunnen deze op velerlei wijze worden gevarieerd.

CONCLUSIES

1. Materiaal geschikt voor magnetische koeling, met het kenmerk, dat het materiaal in hoofdzaak de algemene formule



5 heeft, waarbij

A is gekozen uit Mn en Co;

B is gekozen uit Fe en Cr;

C en D onderling verschillend zijn en zijn gekozen uit P, As, B, Se, Ge en Sb; en

10 x en y elk een getal is in het bereik 0 - 1, en δ een getal is in het bereik van -0,1 - 0,1.

2. Materiaal volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van A Mn is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van B Fe is; ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van C P is; en ten minste 90 %, bij voorkeur ten minste 95 %, van D As of Sb is.

3. Materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ heeft.

20 4. Materiaal volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het materiaal de algemene formule $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$ heeft.

5. Materiaal volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat x een getal is in het bereik 0,3 - 0,6.

25 6. Materiaal volgens een der voorgaande conclusies 1 - 3 en 5, met het kenmerk, dat het materiaal in hoofdzaak de algemene formule $MnFeP_{0,54}As_{0,55}$ heeft.

7. Werkwijze voor het bereiden van het materiaal volgens conclusie 3 of 4, met het kenmerk, dat poeders van ijzerarsenide ($FeAs_2$) of ijzerantimoon ($FeSb_2$); mangaanfosfide (Mn_3P_2); ijzer (Fe); en mangaan (Mn) worden vermengd in geschikte hoeveelheden onder oplevering van een poedermengsel dat voldoet aan de algemene formule $MnFe(P_{1-x}As_x)$ of $MnFe(P_{1-x}Sb_x)$, en het poedermengsel vervolgens onder inerte atmosfeer wordt gesmolten en wordt gegloeid.

35 8. Werkwijze voor het bereiden van een materiaal

volgens een der voorgaande conclusies, **met het kenmerk**, dat deze omvat het vermengen van poeders van de verbindingen Fe_2P , MnAs_2 , Mn en P in geschikte gewichtsverhoudingen, het vermalen van de poeders onder oplevering van een poedermengsel dat
 5 voldoet aan de algemene formule $\text{MnFe}(\text{P}_{1-x}\text{As}_x)$, het onder inerte atmosfeer smelten van het poedermengsel, en het ten slotte gloeien van de gevormde legering.

9. Werkwijze volgens conclusie 8, **met het kenmerk**, dat het poedermengsel wordt gesinterd op een temperatuur van
 10 ongeveer 1000°C en de gevormde legering wordt verhit op een temperatuur van ongeveer 650°C .

10. Werkwijze volgens conclusie 8 of 9, **met het kenmerk**, dat de sinterstap in hoofdzaak ten minste één uur duurt en de gloeistap in hoofdzaak ten minste 24 uur duurt.

15 11. Werkwijze volgens een der conclusies 8 - 10, **met het kenmerk**, dat de uitgangsmaterialen in een zodanige hoeveelheid worden gemengd dat een samenstelling wordt verkregen met de formule volgens conclusie 1, bij voorkeur met de formule $\text{MnFeP}_{0,45}\text{As}_{0,55}$.

20 12. Werkwijze volgens conclusie 7 - 11, **met het kenmerk**, dat het poedermengsel voor het smelten eerst tot een pil wordt geperst.

13. Werkwijze volgens conclusie 7 - 12, **met het kenmerk**, dat de inerte atmosfeer een argonatmosfeer is.

25 14. Werkwijze volgens een der conclusies 7 - 13, **met het kenmerk**, dat het gesmolten poedermengsel bij een temperatuur in het bereik $750 - 900^\circ\text{C}$ wordt gegloeid.

15. Toepassing van het materiaal volgens een der conclusies 1 - 6 bij magnetische koeling in het bereik van $200 -$
 30 350 K .

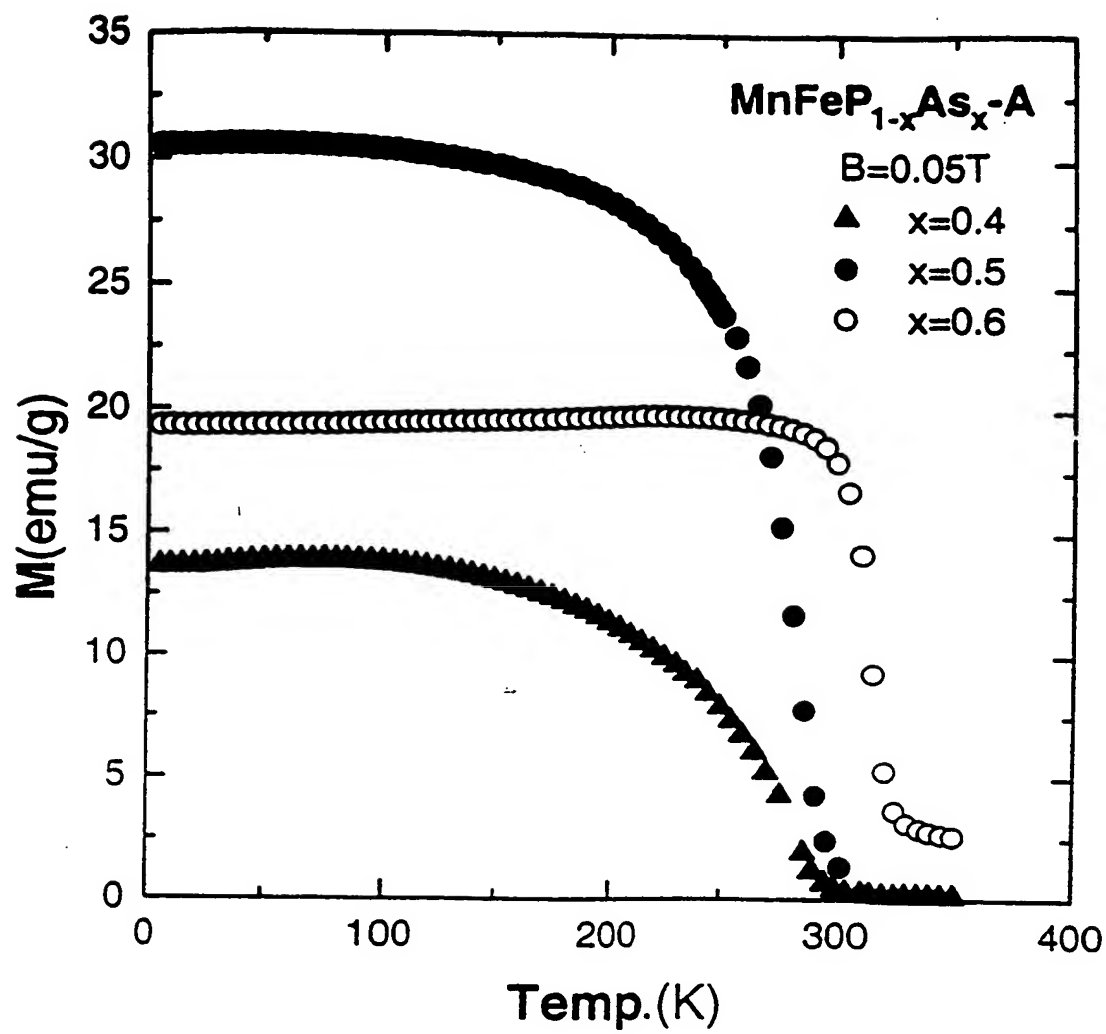


FIG. 1

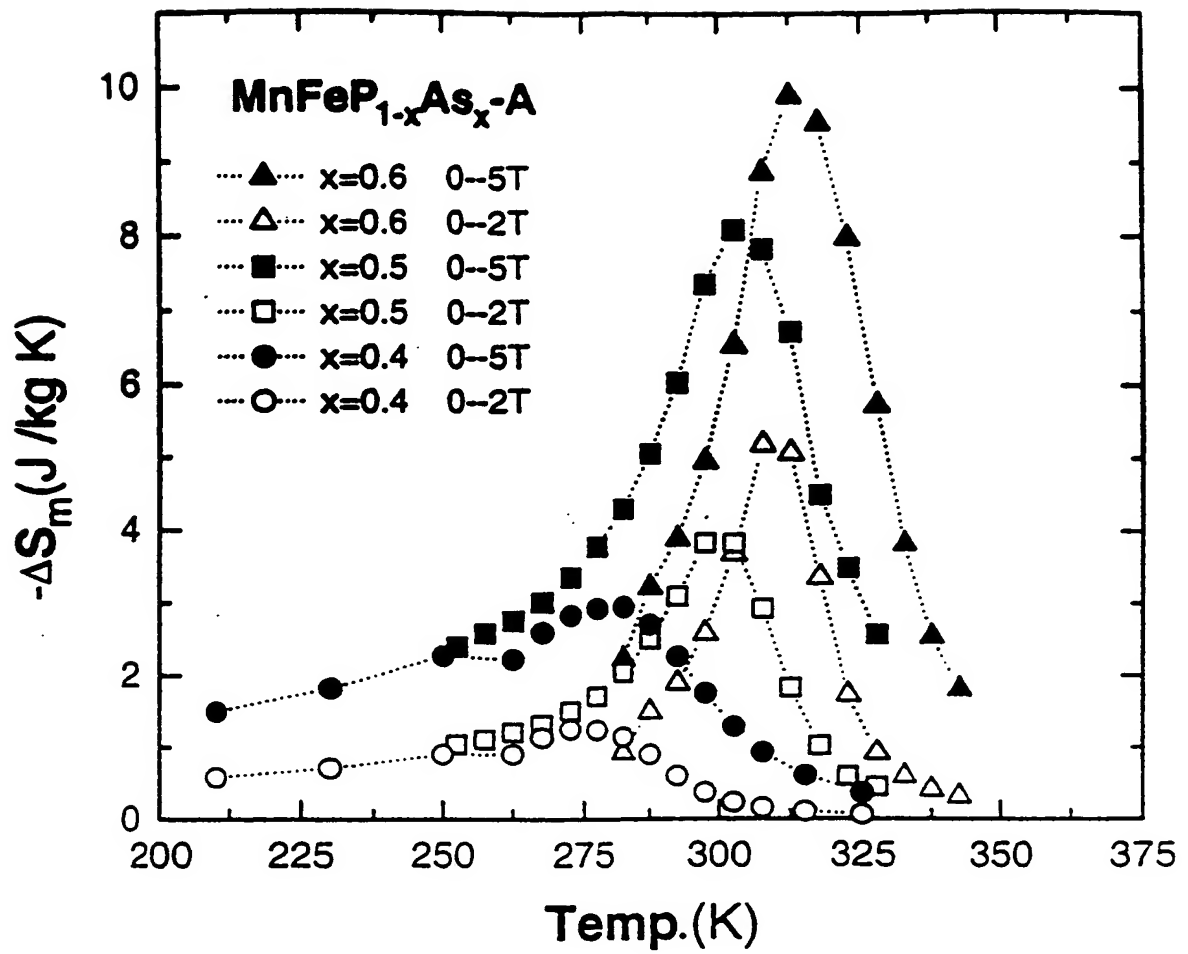


FIG. 2

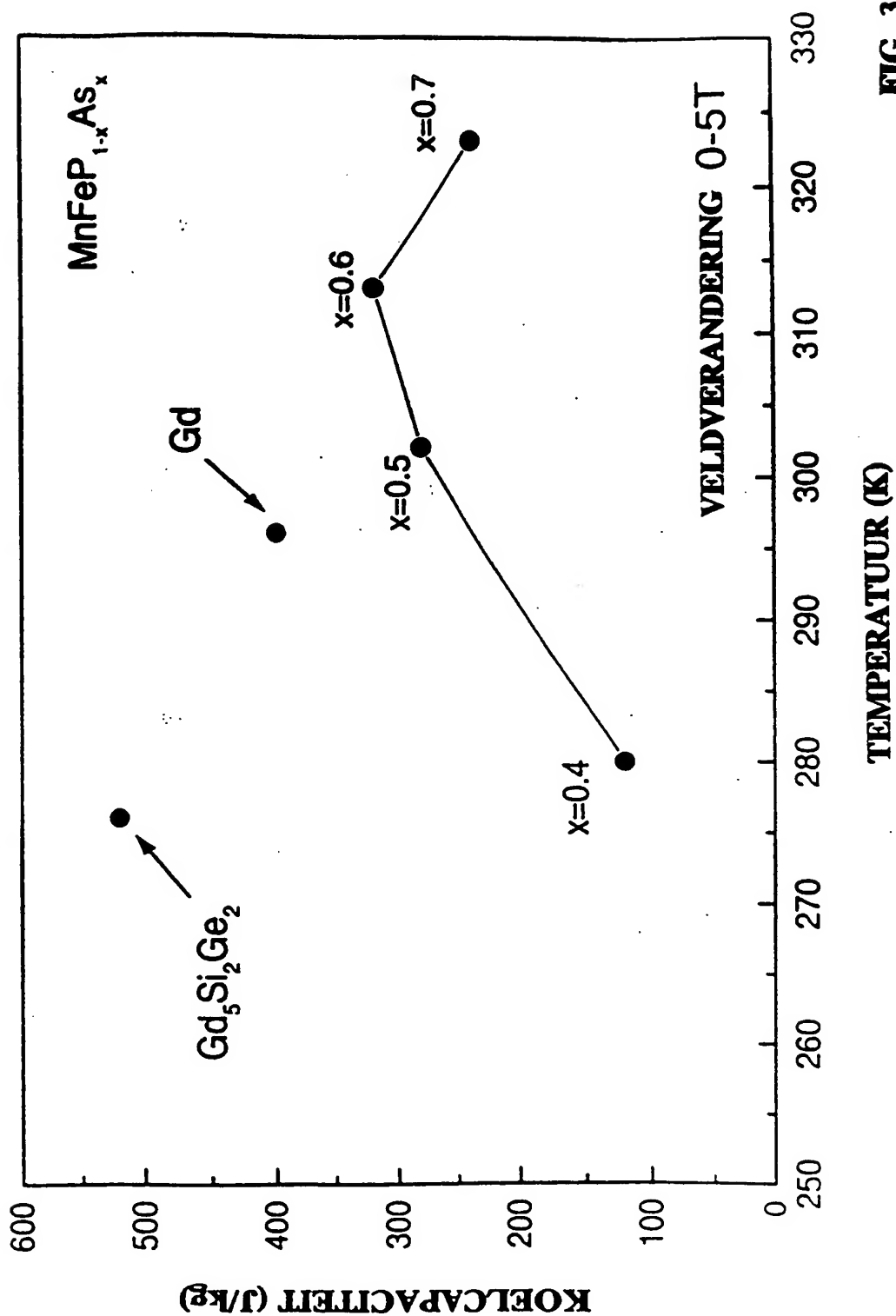


FIG. 3

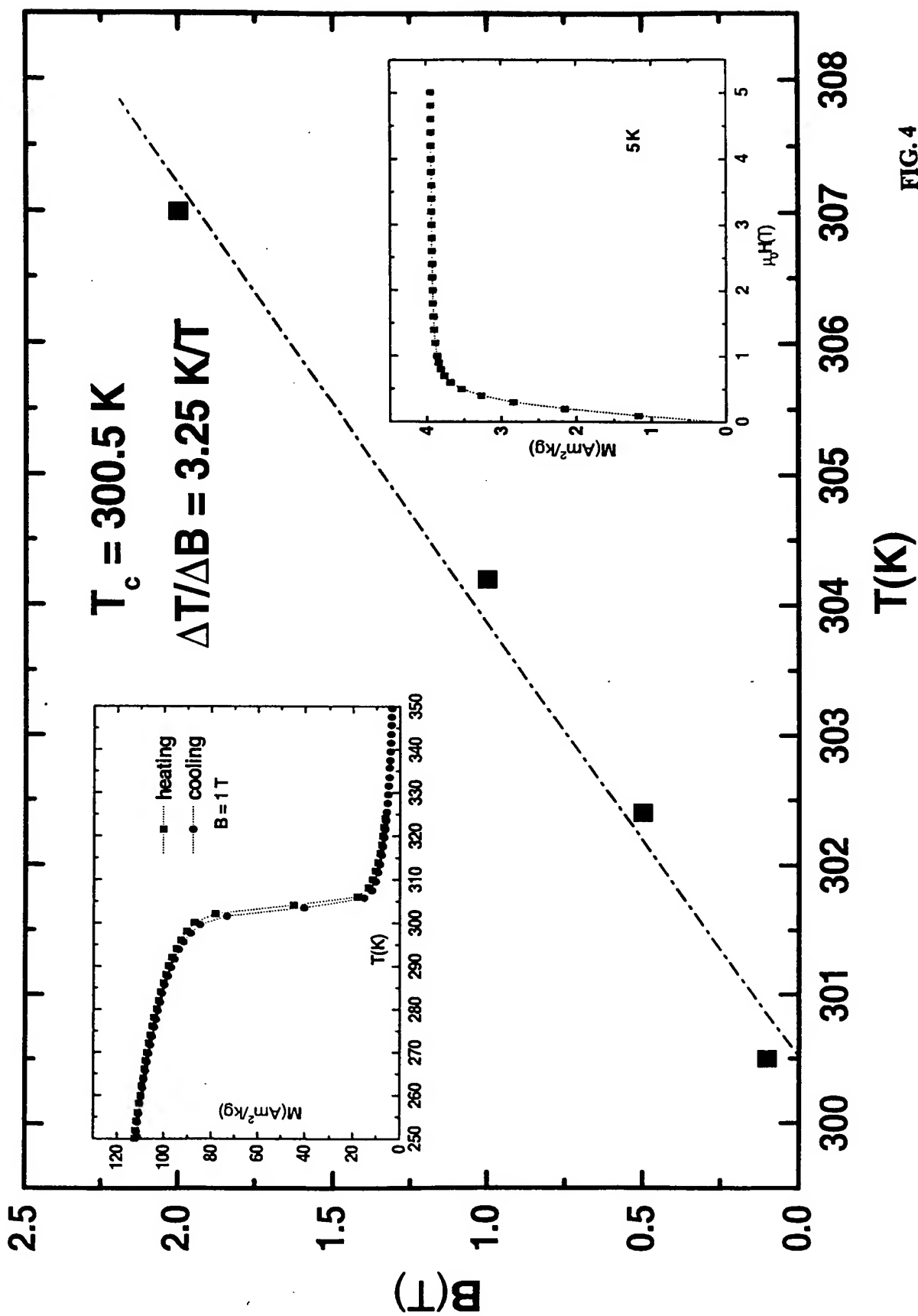


FIG. 4

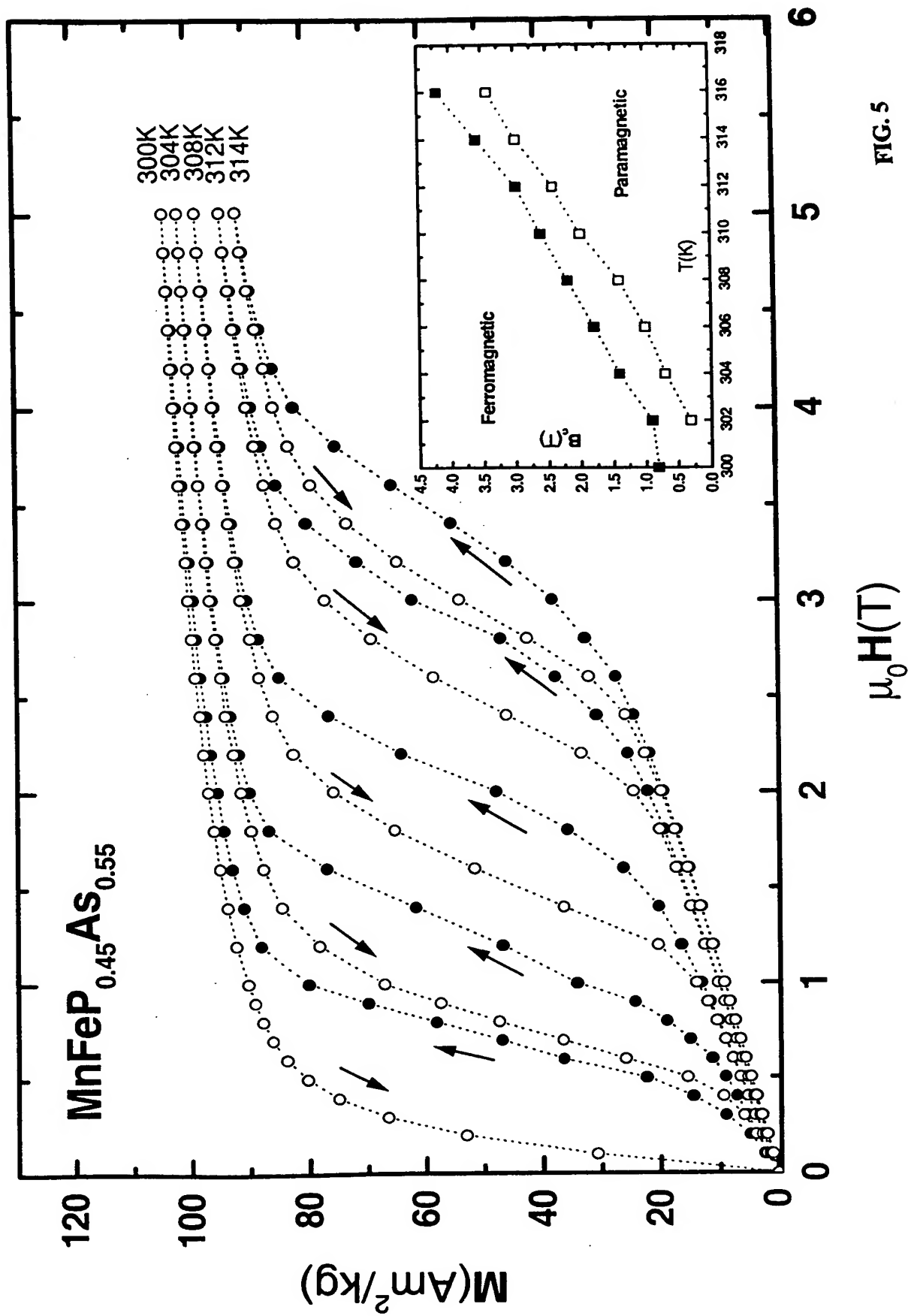


FIG. 5

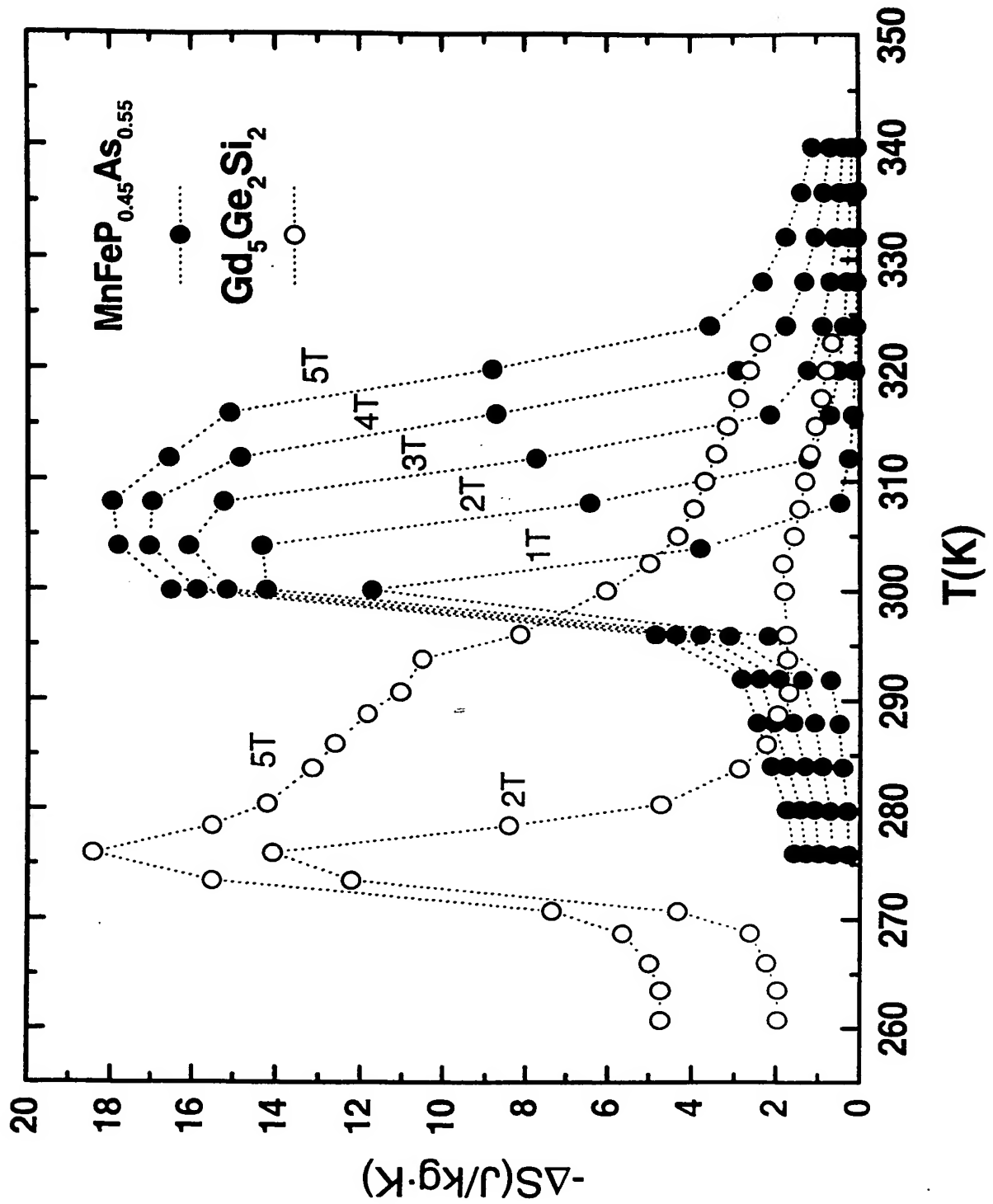


FIG. 6

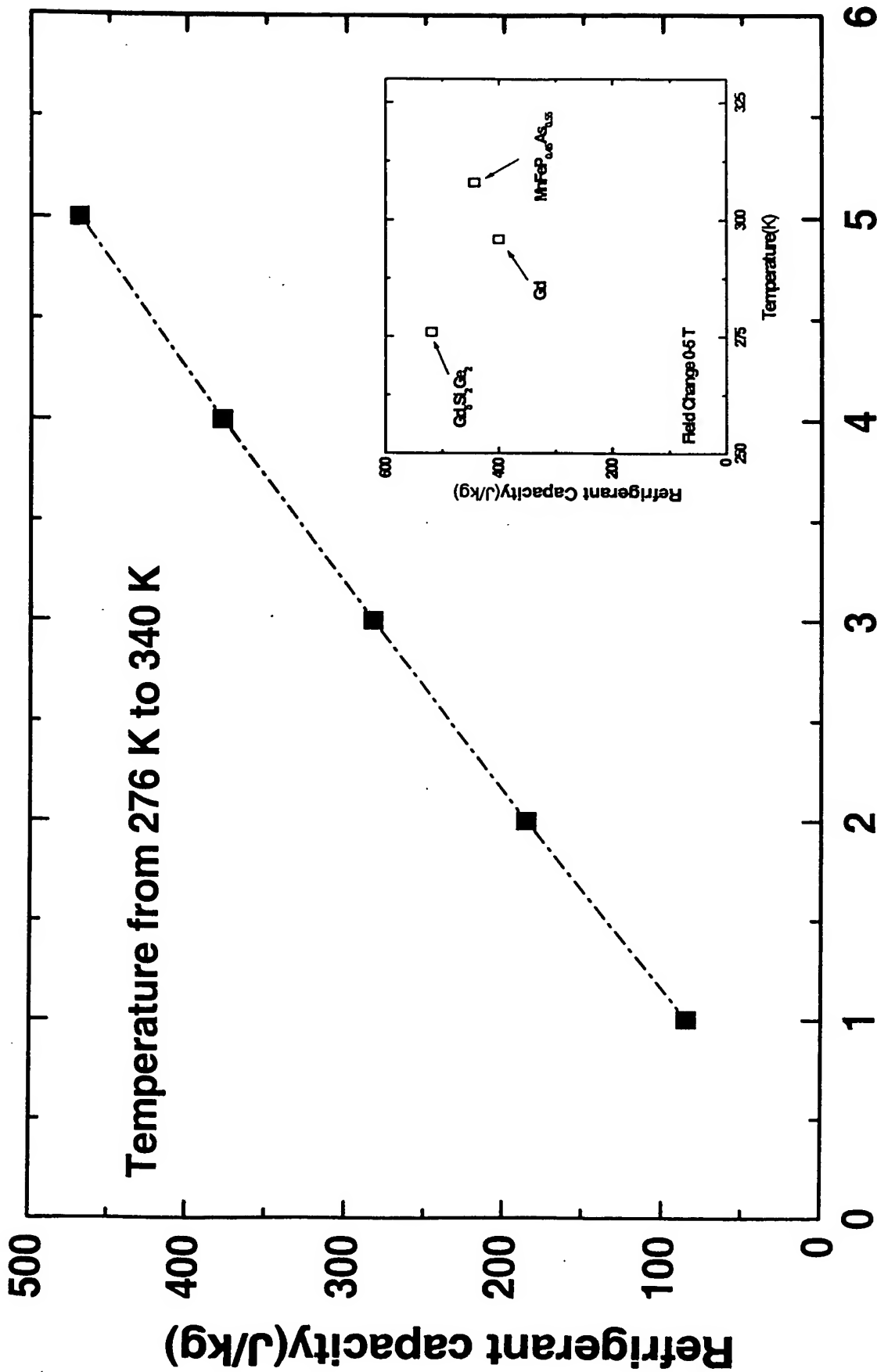


FIG. 7